

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-118240

(43)Date of publication of application : 23.04.2003

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

(21)Application number : 2001-320195

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 18.10.2001

(72)Inventor : SHIMADA KOICHI
TABATA FUMIYA

(54) HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat sensitive recording material, which can prevent a curling due to change of the environment and to thermal application at recording from developing and the coefficient of friction of a back coating of which can be controlled within a predetermined range.

SOLUTION: In the heat sensitive recording material comprising at least a heat sensitive recording layer provided on one side of a support and a back coating layer provided on its other side, the back coating layer includes multilayers under the condition that the outermost layer farthestmost from the support of the back coating layer includes a polyvinyl alcohol, an inorganic laminar compound and an inorganic pigment.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-118240

(P2003-118240A)

(43) 公開日 平成15年4月23日 (2003.4.23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/18

1 0 1 D 2 H 0 2 6

H

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2001-320195(P2001-320195)

(22) 出願日 平成13年10月18日 (2001. 10. 18)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 島田 浩一

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 田畑 文也

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 環境変化や記録時の熱印加によるカーリングを防止するとともに、バックコート層の摩擦係数を所定の範囲内に調整することができる感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体の一方の表面に少なくとも感熱記録層を有し、他方の表面にバックコート層を有する感熱記録材料において、前記バックコート層が多層からなり、該バックコート層の支持体から最も離れた最外層が、ポリビニルアルコール、無機質の層状化合物、及び無機顔料を含む感熱記録材料である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の一方の表面に少なくとも感熱記録層を有し、他方の表面にバックコート層を有する感熱記録材料において、前記バックコート層が多層からなり、該バックコート層の支持体から最も離れた最外層が、ポリビニルアルコール、無機質の層状化合物、及び無機顔料を含むことを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 2】 前記無機質の層状化合物が、合成雲母である請求項 1 に記載の感熱記録材料。

【請求項 3】 前記合成雲母が、アスペクト比 100 以上の合成雲母である請求項 2 に記載の感熱記録材料。

【請求項 4】 前記感熱記録層が、電子供与性染料前駆体と該電子供与性染料前駆体と反応して発色させる電子受容性化合物とを含む記録層と、ジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して発色させるカプラーとを含む記録層とを含んでなる請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の感熱記録材料。

【請求項 5】 前記支持体が、少なくとも一方の表面がポリエチレンでラミネートされた紙支持体である請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感熱記録材料に関し、詳しくは、耐カーリング性に優れ、適度な摩擦係数を有する感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】サーマルヘッド等により熱を供与して画像を記録する感熱記録材料は、比較的安価であり、その記録装置が簡便で信頼性が高く、メンテナンスが不要であることから広く普及し、近年では、特に高画質化、保存安定性の向上等の高性能化が図られてきている。

【0003】その一方、感熱記録材料は、湿度等の環境変化や記録時の熱印加により、感熱記録材料の表裏において層の伸びのバランスが崩れ、一方の面側にカーリングに変形した状態となる、いわゆるカーリングを生じるといった品質上の問題があった。特に、発色色相の異なる感熱記録層が複数重層されてなる多層多色の感熱記録材料において顕著に認められた。このようなカーリングは、高画質化、保存安定性の向上等の高性能化が図られたとしても、記録材料としての製品品質を著しく損なう。

【0004】上記のようなカーリングを防止するために、感熱記録材料は、感熱記録層や保護層等のほかに、支持体の感熱記録層等が設けられていない側の表面（裏面）にバックコート層が設けられる。例えば、特開平 8-282112 号公報では、支持体上に単層よりなるバックコート層を設け、該層に無機質の層状化合物を含有させる技術が開示されている。確かに、感熱記録層を有する側と反対側の表面に無機質の層状化合物を含む層を設けることで記録材料全体のカーリングはある程度抑制

されるが、低湿環境下におけるカーリングを完全に防止できず、カーリングに変形してしまい、記録材料としての品質の面で問題があった。また、多層の厚膜な記録層を有する多色感熱記録材料においてもカーリングし易い傾向にあり、平坦性維持の面で問題があった。

【0005】特に、様々な形態の画像化技術が提供され、しかも画像のカラー化が進み重要視される近年では、高画質化、保存安定性の向上等の高性能化と並んで、記録媒体として材料自体の品質が損なわれず安定であることが必要とされる。また、カーリングにより適用範囲が制限されることもある。

【0006】そこで、本出願人は、特願 2001-110050 号において、バックコート層に、ポリビニルアルコールと水膨潤性雲母とを含有させ、使用時等における湿度等の環境変化や記録時の熱印加によるカーリングが回避でき、材料の変形による品質低下がなく広範な分野に適用可能な感熱記録材料を提案した。しかし、該感熱記録材料はバックコート層の摩擦係数が低く、多数重ねて搬送する際、表面の感熱記録層と別の感熱記録材料のバックコート層とがすべり易いために、搬送時にトラブルが発生する場合があります。改善の余地が残されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、環境変化や記録時の熱印加によるカーリングを防止するとともに、バックコート層の摩擦係数を所定の範囲内に調整することができる感熱記録材料を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

<1> 支持体の一方の表面に少なくとも感熱記録層を有し、他方の表面にバックコート層を有する感熱記録材料において、前記バックコート層が多層からなり、該バックコート層の支持体から最も離れた最外層が、ポリビニルアルコール、無機質の層状化合物、及び無機顔料を含むことを特徴とする感熱記録材料である。

<2> 前記無機質の層状化合物が、合成雲母である前記<1>に記載の感熱記録材料である。

<3> 前記合成雲母が、アスペクト比 100 以上の合成雲母である前記<2>に記載の感熱記録材料である。

<4> 前記感熱記録層が、電子供与性染料前駆体と該電子供与性染料前駆体と反応して発色させる電子受容性化合物とを含む記録層と、ジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応して発色させるカプラーとを含む記録層とを含んでなる前記<1>から<3>のいずれかに記載の感熱記録材料である。

<5> 前記支持体が、少なくとも一方の表面がポリエチレンでラミネートされた紙支持体である前記<1>か

ら<4>のいずれかに記載の感熱記録材料である。

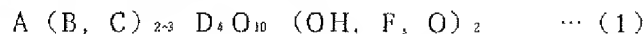
【0009】

【発明の実施の形態】本発明の感熱記録材料においては、感熱記録層が設けられない側の支持体の表面に多層からなるバックコート層を有し、該バックコート層の支持体から最も離れた最外層に、ポリビニルアルコール、無機質の層状化合物、及び無機顔料を含有させてなる。以下、本発明の感熱記録材料について詳細に説明する。なお、本明細書において、ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコール及び／又は変性ポリビニルアルコールを意味する。

【0010】本発明の感熱記録材料は、支持体の一方の側の表面に少なくとも感熱記録層を有してなり、単層若しくは複数層からなるものであってもよく、必要に応じて保護層等の他の層を有していてもよい。また、本発明の感熱記録材料の他方の側の表面に多層よりなるバックコート層を有してなり、必要に応じて他の層を有していてもよい。

【0011】（バックコート層）前記バックコート層は二層以上の多層に積層構成され、支持体から最も離れた最外層（以下、単に「最外バック層」ということがある。）と、該最外層と支持体との間に位置する一層若しくは二層以上の層（以下、「中間バック層」ということがある。）とから構成される。

【0012】〈最外バック層〉前記最外バック層は、バインダーとしてポリビニルアルコールと、無機質の層状化合物と、無機顔料とを少なくとも含んでなり、必要に応じて、他の成分を含んでなる。例えば、低湿／高湿に偏った湿度環境下では、空気と接する層内において、水分が水蒸気として多く放出若しくは吸収され易く、この場合に支持体の両表面の伸縮バランスが崩れるといずれ*



〔式中、AはK、Na又はCaを表し、B及びCは、それぞれ独立にFe(II)、Fe(III)、Mn、Al、Mg、Vを表す。DはSi、Alを表す。〕で表される雲母群、 $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ で表されるタルク、テニオライト、モンモリロナイト、サボナイト、ヘクトライト、リン酸ジルコニウムなどが挙げられる。

【0018】前記一般式(1)で表される雲母群において、天然雲母として、例えば白雲母、ソーダ雲母、金雲母、黒雲母、鱗雲母等が挙げられ、合成雲母として、フッ素金雲母 $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$ 、カリ四ケイ素雲母 $KMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ 等の非膨潤性雲母、及びNaテトラシリシクマイカ $NaMg_{2.5}(Si_4O_{10})F_2$ 、Na若しくはLiテニオライト $(Na, Li)Mg_2Li(Si_4O_{10})F_2$ 、モンモリロナイト系のNa又はLiヘクトライト $(Na, Li)_{1/3}Mg_{2/3}Li_{1/3}(Si_4O_{10})F_2$ 等の膨潤性雲母が挙げられる。更に、合成スメクタイトも有用である。本発明においては、前記層状化合物の中でも、水膨潤性の合成雲母

*か一方の側にカールが生じやすく、殊に、多層よりなる多色感熱記録材料の場合には、多層の感熱記録層を有する側と該層を有しない側とでは、水分の吸収、放出の程度が大きく収縮バランスがより崩れ易くなって大きく変形し得る。しかし、感熱記録層を有しない側の表面（裏面）に、多層よりなるバックコート層を設け、その最外層にポリビニルアルコールを含ませることによって、最外層に隣接する層で保持された水分を最外層で遮断することができ、空気中の湿度変化に伴う層の水分移動を遮断し、表裏間の収縮バランスを保ち易くなる。これは熱記録時に助長され易いが、熱印加における表裏の収縮バランス維持にも有用である。

【0013】変性ポリビニルアルコールとしては、カルボニル変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、エチレン変性ポリビニルアルコール、等が挙げられる。

【0014】本発明で使用するポリビニルアルコール及び／又は変性ポリビニルアルコールの酸化度は、カーリング防止の点から88%以上であることが好ましく、97%以上であることがさらに好ましい。

【0015】最外バック層における、前記ポリビニルアルコールの塗布量としては、 $0.3 \sim 5.3 \text{ g/m}^2$ が好ましい。該範囲とすることにより、好ましいカール特性を得ることができる。

【0016】また、前記ポリビニルアルコールの重合度としては、300～1700が好ましく、300～1000がより好ましい。

【0017】前記無機質の層状化合物としては、下記一般式(1)

が好ましく、膨潤性のフッ素系合成雲母が特に好ましい。

【0019】前記無機質の層状化合物のアスペクト比としては、20以上が好ましく、100以上がより好ましく、200以上が特に好ましい。該アスペクト比が、100未満であると、層内の水分移動を遮断できずカーリングを効果的に防止できないことがあり、200以上であると、カーリング防止の点で特に大きい効果を奏する。ここで、前記アスペクト比とは、層状化合物の粒子の長径に対する厚さの比である。

【0020】また、前記無機質の層状化合物の粒子径としては、その平均長径が $0.3 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。該層状化合物の平均の厚さとしては、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.05 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.01 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

【0021】最外バック層中における無機質の層状化合

物の含有量としては、ポリビニルアルコール100質量部に対して、3〜30質量部が好ましく、5〜20質量部がより好ましい。無機質の層状化合物の含有量を前記範囲内とすることで、感熱記録材料の表裏の収縮バランスを維持することができ、カーリングを十分に防止することができるとともに、塗布性等の製造適正が良好となる。

【0022】最外バック層中において、無機質の層状化合物(x)とバインダー(y)との含有比(質量比;x/y)としては、3/100〜20/100が好ましい。該含有比を前記範囲内とすることで、感熱記録材料の表裏の収縮バランスを維持することができ、カーリングを十分に防止することができる。複数種の無機質の層状化合物を用いた場合でも、その総量が上記質量比の範囲にあることが好ましい。

【0023】本発明においては、最外バック層にさらに無機顔料を含有している。該無機顔料の含有量を適宜調整することにより最外バック層の摩擦係数を調整することができる。無機顔料としては、特に制限はないが、例えば、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトポン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石コウ、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム等が挙げられ、中でも特に、水酸化アルミニウムが好ましい。

【0024】前記無機顔料の含有量としては、ポリビニルアルコール100質量部に対して、30〜500質量部が好ましく、50〜300質量部がより好ましい。

【0025】また、前記無機顔料の粒径(体積平均粒径)としては、0.1〜2.0μmが好ましく、0.2〜1.0μmがより好ましい。

【0026】一他の成分―最外バック層は、記録時の走行性等の点で、本発明の効果を損なわない範囲で、金属石鹸、ワックス、耐水化剤等を含有していてもよい。

【0027】前記金属石鹸としては、例えば、高級脂肪酸多価金属塩が挙げられ、具体的にはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛等が挙げられる。

【0028】前記ワックスとしては、その融点が40〜120℃であればよく、例えば、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、マイクロクリスタリンワックス、キャンデリアワックス、モンタンワックス、脂肪酸アミド系ワックス等が好ましく、融点が50〜100℃のパラフィンワックス、モンタンワックス、メチロールステアロアミド等がより好ましい。感熱記録層における、前記ワックスの含有量としては、電子供与性無色染料100質量部に対し5〜200質量部が好ましく、20〜150質量部がより好ましい。

【0029】前記耐水化剤としては、N-メチロール尿

素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキサール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアクリル酸、メチルビニルエーテル-マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等のブレンド熱処理品等が挙げられる。

【0030】また、該支持体上に塗布する際、均一な層を得る観点から界面活性剤を含有していてもよく、該界面活性剤としては、例えば、スルホコハク酸系のアルカリ金属塩、フッ素含有界面活性剤等が好適に挙げられ、具体的には、ジ-(n-ヘキシル)スルホコハク酸、ジ-(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸等のナトリウム塩、アンモニウム塩等が好ましく、アニオン系の界面活性剤が好適である。

【0031】前記最外バック層の層厚としては、0.3〜6μmが好ましく、0.5〜3μmがより好ましい。最外バック層の層厚を、0.3〜6μmとすることにより、感熱記録材料の表裏の収縮バランスを維持することができ、カーリングを十分に防止することができる。

【0032】〈中間バック層〉前記中間バック層は、少なくとも水溶性バインダーを含んでなり、必要に応じて他の成分を含んでいてもよい。該中間バック層を設けることによって、収縮バランスが更に良化し、感熱記録材料のカーリングを効果的に防止することができる。

【0033】前記水溶性バインダーとしては、例えば、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子及びスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等の水不溶性ポリマー等を用いて形成することができ、他の成分として、ラテックス、耐水化剤が挙げられる。中でも、ゼラチン類を用いることが好ましい。

【0034】前記中間バック層の層厚としては、2〜15μmが好ましく、4〜10μmがより好ましい。中間バック層の層厚を2〜15μmとすることにより、感熱記録材料の表裏の収縮バランスを十分に維持することができ、カーリングを十分に防止することができる。

【0035】前記最外バック層及び中間バック層は、最外バック層又は中間バック層形成用の塗布液(最外バック層用塗布液、中間バック層用塗布液)をそれぞれ調製し、支持体上に、例えば公知の塗布方法により塗布等して形成することができる。この場合、最外バック層用塗

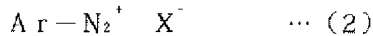
布液及び中間バック層用塗布液を、①同時塗布してもよいし、②中間バック層用塗布液を塗布し乾燥した後、該層上に最外バック層用塗布液を塗布、乾燥して形成してもよい。

【0036】前記公知の塗布方法としては、例えば、エアナイフコーター、ロールコーター、ブレードコーター、カーテンコーター等を用いた塗布方法が挙げられる。

【0037】(感熱記録層) 前記感熱記録層は、発色成分を含んでなり、必要に応じて、バインダー、塩基等の他の成分を含んでなる。前記発色成分としては、(1) ジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物とカップリング反応して発色させるカプラーとの組合せ、

(2) 電子供与性染料前駆体と該電子供与性染料前駆体と反応して発色させる電子受容性化合物との組合せ等が好適に挙げられる。

【0038】[ジアゾニウム塩化合物] 前記ジアゾニウム塩化合物としては、下記式(2)で表される化合物が挙げられる。



[式中、Arは芳香族部分を表し、X⁻は酸アニオンを表す。]

【0039】該ジアゾニウム塩化合物は、加熱により後述のカプラーとカップリング反応を起こして発色し、また光によって分解する化合物である。これらはAr部分の置換基の位置や種類によって、その最大吸収波長を制御することが可能である。

【0040】塩を形成するジアゾニウムの具体例としては、4-(p-トリルチオ)-2, 5-ジプトキシベンゼンジアゾニウム、4-(4-クロロフェニルチオ)-2, 5-ジプトキシベンゼンジアゾニウム、4-(N, N-ジメチルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N, N-ジエチルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N, N-ジプロピルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N-メチル-N-ベンジルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N, N-ジベンジルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N-エチル-N-ヒドロキシエチルアミノ)ベンゼンジアゾニウム、4-(N, N-ジエチルアミノ)-3-メトキシベンゼンジアゾニウム、4-(N, N-ジメチルアミノ)-2-メトキシベンゼンジアゾニウム、4-(N-ベンゾイルアミノ)-2, 5-ジエトキシベンゼンジアゾニウム、4-モルホリノ-2, 5-ジプトキシベンゼンジアゾニウム、4-アニリノベンゼンジアゾニウム、4-[N-(4-メトキシベンゾイル)アミノ]-2, 5-ジエトキシベンゼンジアゾニウム、4-ピロリジノ-3-エチルベンゼンジアゾニウム、4-[N-(1-メチル-2-(4-メトキシフェノキシ)エチル)-N-ヘキシルアミノ]-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、4-[N-(2-(4-メトキシフェノキシ)エチル)-N-ヘキ

シルアミノ]-2-ヘキシルオキシベンゼンジアゾニウム、2-(1-エチルプロピルオキシ)-4-[ジ-(ジ-n-ブチルアミノカルボニルメチル)アミノ]ベンゼンジアゾニウム、2-ベンジルスルホニル-4-[N-メチル-N-(2-オクタノイルオキシエチル)]アミノベンゼンジアゾニウム等が挙げられる。

【0041】前記ジアゾニウム塩化合物の最大吸収波長λ_{max}としては、450nm以下が好ましく、290~440nmがより好ましい。前記λ_{max}を、該範囲内とすることで、生保存性、後述のカプラーとの組合せにおいて画像定着性、画像保存性、シアン発色の色相を良好にすることができる。

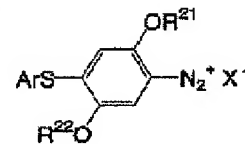
【0042】また、ジアゾニウム塩化合物は、炭素原子数が12以上で水に対する溶解度が1%以下で、かつ酢酸エチルに対する溶解度が5%以上であることが望ましい。尚、ジアゾニウム塩化合物は、一種単独で用いてもよいし、色相調整等の目的に応じて、二種以上を併用することもできる。

【0043】前記ジアゾニウム塩化合物の中でも、色素の色相、画像保存性、画像定着性の点で、下記構造式(1)~(3)で表されるジアゾニウム塩化合物がより好ましい。

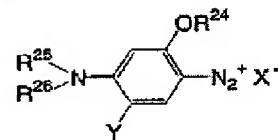
【0044】

[化1]

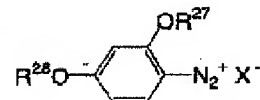
構造式(1)



構造式(2)



構造式(3)



【0045】前記構造式(1)中、Arは、置換若しくは無置換のアリール基を表す。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、アルコシカルボニル基、カルバモイル基、カルボアミド基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、ウ

レイド基、ハロゲン基、アミノ基、ヘテロ環基等が挙げられ、これら置換基は更に置換されていてもよい。

【0046】前記Arで表されるアリール基としては、炭素原子数6～30のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-ブトキシフェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、2-オクチルオキシフェニル基、3-(2, 4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシエトキシ)フェニル基、4-クロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3-クロロフェニル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-ブトキシフェニル基、3-シアノフェニル基、3-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、3-(ジブチルアミノカルボニルメトキシ)フェニル基、4-シアノフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、

【0047】4-ブトキシフェニル基、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、4-ベンジルフェニル基、4-アミノスルホニルフェニル基、4-N, N-ジブチルアミノスルホニルフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、4-(2-エチルヘキシルカルボニル)フェニル基、4-フルオロフェニル基、3-アセチルフェニル基、2-アセチルアミノフェニル基、4-(4-クロロフェニルチオ)フェニル基、4-(4-メチルフェニル)チオ-2, 5-ブトキシフェニル基、4-(N-ベンジル-N-メチルアミノ)-2-ドデシルオキシカルボニルフェニル基等が挙げられる。但し、本発明においてはこれらに限定されるものではない。また、これらの基は、更に、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、置換フェニル基、シアノ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、ヘテロ環基等により置換されていてもよい。

【0048】前記構造式(1)中、R²¹及びR²²は、それぞれ独立に置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を表す。R²¹及びR²²は、同一であってもよいし異なってもよい。置換されている場合の置換基としては、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、置換アミノ基、置換アミド基、アリール基、アリールオキシ基等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

【0049】前記R²¹、R²²で表されるアルキル基としては、炭素原子数1～18のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、*t*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、オクタデシル基、ベンジル基、4-メトキシベンジ

ル基、トルフェニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、ブトキシカルボニルメチル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニルメチル基、2', 4'-ジイソペンチルフェニルオキシメチル基、2', 4'-ジ-*t*-ブチルフェニルオキシメチル基、ジベンジルアミノカルボニルメチル基、2, 4-ジ-*t*-アミルフェニルオキシプロピル基、エトキシカルボニルプロピル基、1-(2', 4'-ジ-*t*-アミルフェニルオキシ)プロピル基、アセチルアミノエチル基、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル基、2-(N, N-ジエチルアミノ)プロピル基、メタンスルホニルアミノプロピル基、アセチルアミノエチル基、2-(N, N-ジメチルアミノ)エチル基、2-(N, N-ジエチルアミノ)プロピル基等が挙げられる。

【0050】前記R²¹、R²²で表されるアリール基としては、炭素原子数6～30のアリール基が好ましく、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、2-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、2-ブトキシフェニル基、2-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、2-オクチルオキシフェニル基、3-(2, 4-ジ-*t*-ペンチルフェノキシエトキシ)フェニル基、4-クロロフェニル基、2, 5-ジクロロフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3-クロロフェニル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-ブトキシフェニル基、3-シアノフェニル基、3-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、3, 4-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、3, 4-ジメトキシフェニル基、3-(ジブチルアミノカルボニルメトキシ)フェニル基、

【0051】4-シアノフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ブトキシフェニル基、4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル基、4-ベンジルフェニル基、4-アミノスルホニルフェニル基、4-N, N-ジブチルアミノスルホニルフェニル基、4-エトキシカルボニルフェニル基、4-(2-エチルヘキシルカルボニル)フェニル基、4-フルオロフェニル基、3-アセチルフェニル基、2-アセチルアミノフェニル基、4-(4-クロロフェニルチオ)フェニル基、4-(4-メチルフェニル)チオ-2, 5-ブトキシフェニル基、4-(N-ベンジル-N-メチルアミノ)-2-ドデシルオキシカルボニルフェニル基等が挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。また、これらの基は、更にアルキルオキシ基、アルキルチオ基、置換フェニル基、シアノ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、ヘテロ環基等により置換されていてもよい。

【0052】前記構造式(2)中、R²⁴、R²⁵及びR²⁶は、それぞれ独立に置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を表し、R²⁴、R²⁵及びR²⁶は、同一であってもよいし異なってもよい。置換されている場合の置換基としては、例えば、アルキ

ル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボアミド基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、ウレイド基、ハロゲン原子、アミノ基、ヘテロ環基等が挙げられる。

【0053】前記 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} で表されるアルキル基としては、炭素原子数1～18のアルキル基が好ましく、例えば、前記構造式(1)中の R^{21} 、 R^{22} で表されるアルキル基、及び1-メチル-2-(4-メトキシ

【0054】前記 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} で表されるアリール基は、前記構造式(1)中の R^{21} 、 R^{22} で表されるアリール基と同義である。但し、これらに限定されるものではない。また、これらの基は、更にアルキルオキシ基、アルキルチオ基、置換フェニル基、シアノ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、ヘテロ環基等により置換されていてもよい。

【0055】前記構造式(2)中、Yは水素原子、OR²³基を表し、 R^{23} は、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を表す。置換されている場合の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボアミド基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、ウレイド基、ハロゲン原子、アミノ基、ヘテロ環基等が挙げられる。前記Yの中でも、色相調節の点で、水素原子、 R^{23}

【0056】前記 R^{23} で表されるアルキル基は、前記構造式(1)中の R^{21} 、 R^{22} で表されるアルキル基と同義である。但し、これらに限定されるものではない。前記 R^{23} で表されるアリール基は、前記構造式(1)中の R^{21} 、 R^{22} で表されるアリール基と同義である。但し、これらに限定されるものではない。また、これらのアリール基は、更にアルキルオキシ基、アルキルチオ基、置換フェニル基、シアノ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、ヘテロ環基等により置換されていてもよい。

【0057】前記構造式(3)中、 R^{27} 及び R^{28} は、それぞれ独立に置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を表し、 R^{27} 及び R^{28} は同一であってもよいし異なってもよい。置換されている場合の置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボアミド基、スルホニル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、ウレイド基、ハロゲン原子、アミノ基、ヘテロ環基等が挙げられる。

【0058】前記 R^{27} 、 R^{28} で表されるアルキル基は、前記構造式(1)中の R^{21} 、 R^{22} で表されるアルキル基と同義である。但し、これらに限定されるものではない。前記 R^{27} 、 R^{28} で表されるアリール基は、前記構造式(1)中の R^{21} 、 R^{22} で表されるアリール基と同義である。但し、これらに限定されるものではない。また、これらのアリール基は、更にアルキルオキシ基、アルキルチオ基、置換フェニル基、シアノ基、置換アミノ基、ハロゲン原子、ヘテロ環基等により置換されていてもよい。

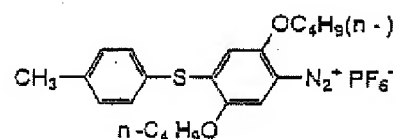
【0059】前記構造式(1)～(3)において、 X^{-} は酸アニオンを表し、該酸アニオンとしては、炭素原子数1～9のポリフルオロアルキルカルボン酸、炭素原子数1～9のポリフルオロアルキルスルホン酸、四フッ化ホウ素、テトラフェニルホウ素、ヘキサフルオロリン酸、芳香族カルボン酸、芳香族スルホン酸等が挙げられる。中でも、結晶性の点でヘキサフルオロリン酸が好ましい。

【0060】以下に、前記構造式(1)～(3)で表されるジアゾニウム塩化合物の具体例を示すが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

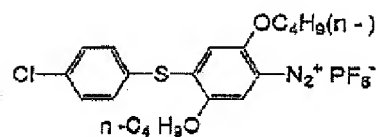
【0061】

【化2】

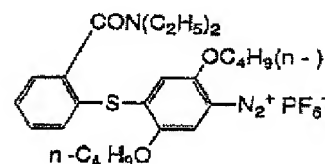
(2)-1



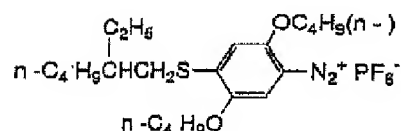
(2)-2



(2)-3



(2)-4

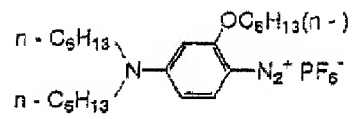


【0062】

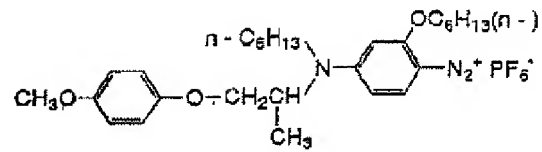
13

(3)-1

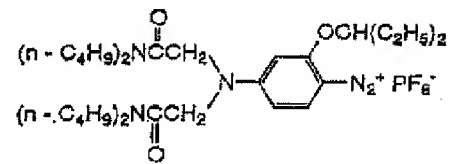
* * 【化3】



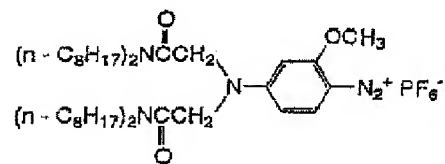
(3)-2



(3)-3



(3)-4

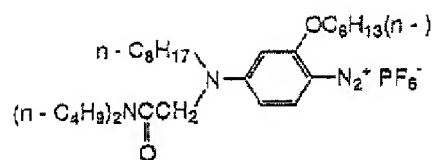


【0063】

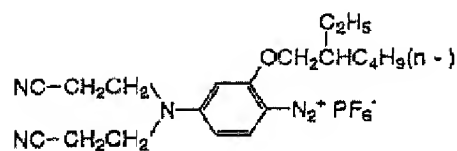
30 【化4】

15
(3)-5

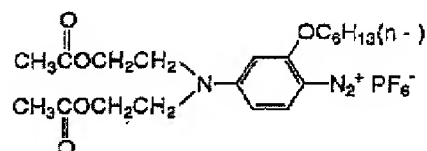
16



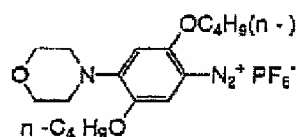
(3)-6



(3)-7



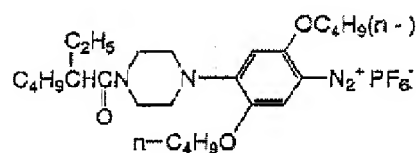
(3)-8



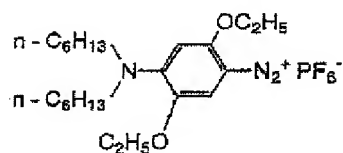
【0064】

* * 【化5】

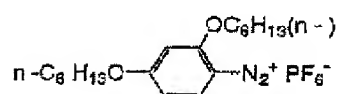
(3)-9



(3)-10



(4)-1



【0065】前記構造式(1)～(3)で表されるジアゾニウム塩化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。更に、色相調整等の諸目的に

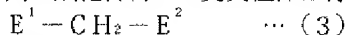
じて、構造式(1)～(3)で表されるジアゾニウム塩化合物と既存の他のジアゾニウム塩化合物とを併用してもよい。

【0066】前記ジアゾニウム塩化合物の塗布量としては、感熱記録層中に $0.05 \sim 2 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.1 \sim 1 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。該含有量を前記範囲内とすることで、十分な発色濃度が得られるとともに、塗布液の塗布適性を良好にすることができる。

【0067】[カプラー] 前述のジアゾニウム塩化合物とカップリング反応して色素を形成し発色させるカプラーとしては、塩基性雰囲気及び／又は中性雰囲気の下でジアゾニウム塩化合物とカップリングして色素を形成し得るものであれば、いずれの化合物も用いることができる。

【0068】ハロゲン化銀写真感光材料に用いられる、いわゆる4当量カプラーは全てカプラーとして使用可能であり、色相等の目的に合致する範囲で適宜選択することができる。例えば、カルボニル基の隣にメチレン基を有する、いわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体等が挙げられる。

【0069】中でも、下記式(3)で表される化合物、又は該化合物の互変異性体は特に好ましい。



前記式(3)中、 E^1 及び E^2 は、それぞれ独立に電子吸引性基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。前記電子吸引性基は、Hammettの σ 値が正である置換基を指し、例えば、アセチル基、プロピオン基、ピバロイル基、クロロアセチル基、トリクロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、1-メチルシクロプロピルカルボニル基、1-エチルシクロプロピルカルボニル基、1-ベンジルシクロプロピルカルボニル基、ベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基、テノイル基等のアシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-メトキシエトキシカルボニル基、4-メトキシフェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、カルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N-[2,4-ビス(ペンチルオキシ)フェニル]カルバモイル基、N-[2,4-ビス(オクチルオキシ)フェニル]カルバモイル基、モルホリノカルボニル基等のカルバモイル基、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等のアルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基、ジエチルホスホノ基等のホスホノ基、ベンゾオキサゾール-2-イル基、ベンゾチアゾール-2-イル基、3,4-ジヒドロキナゾリン-4-オン-2-イル基、3,4-ジヒドロキナゾリン-4-スルホン-2-イル基等の複素環基、ニトロ基、イミノ基、シアノ基が好適に挙げられる。

【0070】また、前記 E^1 及び E^2 は、互いに結合して環を形成していてもよい。 E^1 と E^2 で形成される環としては、5員若しくは6員の炭素環又は複素環が好ましい。

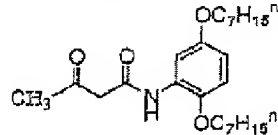
【0071】前記カプラーの具体例としては、レゾルシン、フロログルシン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸アニリド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセトアミド-1-ナフトール、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3,6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3,6-ジスルホン酸ジアニリド、

【0072】1,5-ジヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、5,5-ジメチル-1,3-シクロヘキサジエン-1,3-シクロペンタジエン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1,3-シクロヘキサジエン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1,3-シクロヘキサジエン、5-(2,5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)-1,3-シクロヘキサジエン、N,N'-ジシクロヘキシルバルビツール酸、N,N'-ジ-n-ドデシルバルビツール酸、N-n-オクチル-N'-n-オクタデシルバルビツール酸、N-フェニル-N'-(2,5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)バルビツール酸、N,N'-ビス(オクタデシルオキシカルボニルメチル)バルビツール酸、

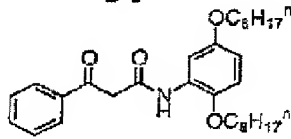
【0073】1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-(2-エチルヘキシル)-2-ピリドン、2,4-ビス(ベンゾイルアセトアミド)トルエン、1,3-ビス(ピバロイルアセトアミドメチル)ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、2-クロロ-5-(N-n-ブチルスルファモイル)-1-ピバロイルアセトアミドベンゼン、1-(2-エチルヘキシルオキシプロピル)-3-シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(ドデシルオキシプロピル)-3-アセチル-4-メチル-6-ヒドロキシ-1,2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(4-n-オクチルオキシフェニル)-3-tert-ブチル-5-アミノピラゾール等が挙げられる。

【0074】前記カプラーの詳細については、特開平4-201483号、特開平7-223367号、特開平7-223368号、特開平7-323660号、特願平5-278608号、特願平5-297024号、特願平6-18669号、特願平6-18670号、特願平7-316280号、特願平8-027095号、特願平8-027096号、特願平8-030799号、特願平8-12610号、特願平8-132394号、*

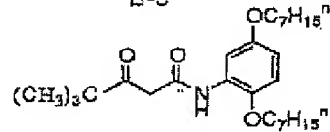
B-1



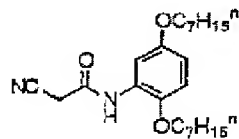
B-3



B-5



B-7



【0077】

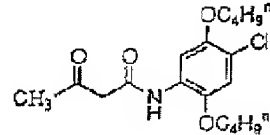
* 特願平8-358755号、特願平8-358756号、特願平9-069990号等に記載されている。

【0075】以下に、前記式(3)で表されるカプラーの具体例を示すが、本発明においては、これらに限定されるものではない。

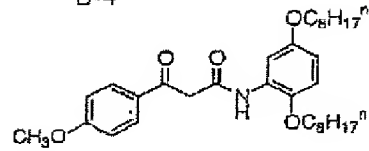
【0076】

【化6】

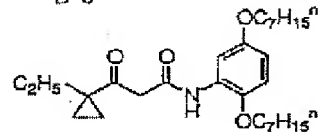
B-2



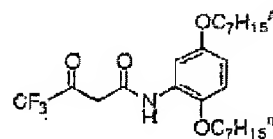
B-4



B-6



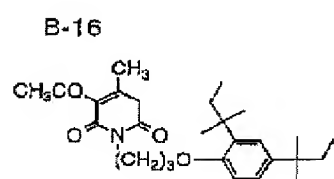
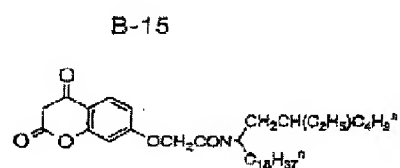
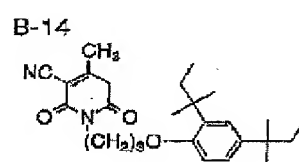
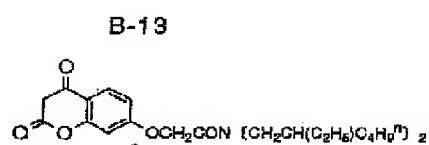
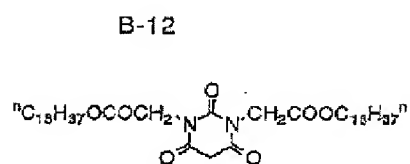
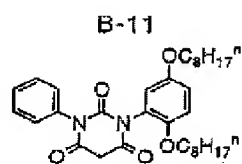
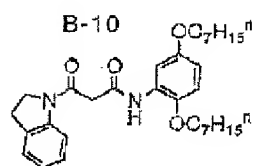
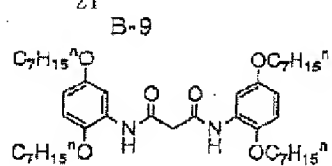
B-8



【化7】

21

22

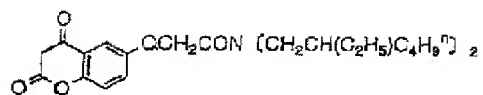


【0078】

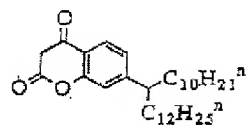
【化8】

23

B-17

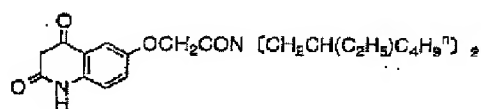


B-18

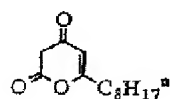


24

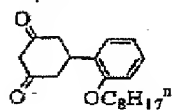
B-19



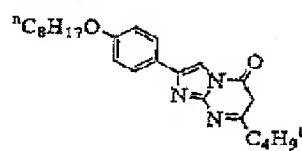
B-20



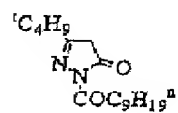
B-21



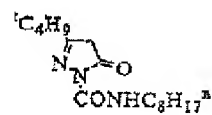
B-22



B-23



B-24

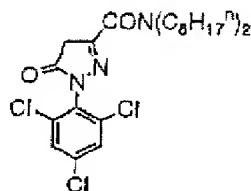


【0079】

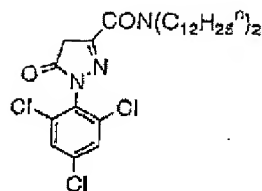
【化9】

25

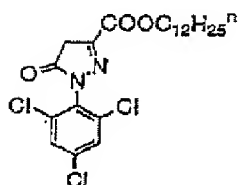
B-25



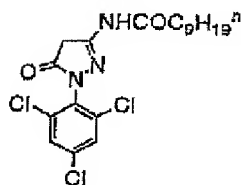
B-26



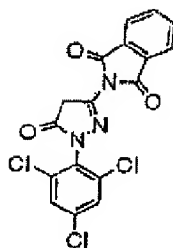
B-27



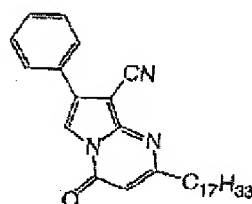
B-28



B-29



B-30



【0080】感熱記録層におけるカプラーの含有量としては、ジアゾニウム塩化合物1質量部に対して、0.1〜30質量部が好ましい。

【0081】本発明の感熱記録材料においては、前記ジアゾニウム塩化合物とカプラー（ジアゾ系発色剤）のほか、電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ（ロイコ系発色剤）を用いることもできる。例えば、支持体上に複数の感熱記録層を有する感熱記録材料において、その少なくとも1層をロイコ系発色剤を含む層として構成することができる。

【0082】〔電子供与性染料前駆体〕前記電子供与性染料前駆体としては、例えば、トリアリールメタン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系化合物、キサンテン系化合物、スピロピラン系化合物等が挙げられ、中でも、発色濃度が高い点で、トリアリールメタン系化合物、キサンテン系化合物が好ましい。

【0083】具体的には、下記化合物が挙げられる。例えば、3, 3'-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド（即ちクリスタルバイオレットラクトン）、3, 3'-ビス（p-ジメチルアミノ）フタリド、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（1, 3-ジメチルインドール-3-イル）フタリド、

30

3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3-（o-メチル-p-ジエチルアミノフェニル）-3-（2-メチルインドール-3-イル）フタリド、4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミン-B-アニリノラクタム、ローダミン（p-ニトロアニリノ）ラクタム、ローダミン-B-（p-クロロアニリノ）ラクタム、2-ベンジルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-6-ジエチルアミノフルオラン、

40

【0084】2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-シクロヘキシルメチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-イソamilエチルアミノフルオラン、2-（o-クロロアニリノ）-6-ジエチルアミノフルオラン、2-オクチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-2-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー、3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチル

50

ースピロージナフトピラン、3, 3'-ジクロロースピロージナフトピラン、3-ベンジルスピロージナフトピラン、3-プロピルースピロージベンゾピラン等である。

【0085】前記電子供与性染料前駆体の塗布量としては、既述のジアゾニウム塩化合物の場合と同様の理由から、感熱記録層中に0.1~1g/m²が好ましい。

【0086】〔電子受容性化合物〕前記電子受容性化合物としては、例えば、フェノール誘導体、サリチル酸誘導体、ヒドロキシ安息香酸エステル等が挙げられ、中でも特に、ビスフェノール類、ヒドロキシ安息香酸エステル類が好ましい。具体的には、下記化合物が挙げられる。

【0087】例えば、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン(即ち、ビスフェノールA)、4, 4'- (p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(即ち、ビスフェノールP)、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)プロパン、1, 1- (p-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサシ、1, 1- (p-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1- (p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1- (p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサシ、3, 5-ジ(α-メチルベンジル)サリチル酸及びその多価金属塩、3, 5-ジ(tert-ブチル)サリチル酸及びその多価金属塩、3-α, α-ジメチルベンジルサリチル酸及びその多価金属塩、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシル、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノール等である。

【0088】感熱記録層における電子受容性化合物の含有量としては、電子供与性染料前駆体1質量部に対して、0.1~30質量部が好ましい。

【0089】(他の成分)

〔有機塩基〕本発明においては、ジアゾニウム塩とカプラーとのカップリング反応を促進する目的で有機塩基を添加することが好ましい。前記有機塩基は、感光感熱記録層中に、ジアゾニウム塩化合物及びカプラーとともに含有させるのが好ましく、単独で用いても2種以上併用してもよい。前記有機塩基としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、ホルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物等が挙げられる。また、特公昭52-46806号公報、特開昭62-70082号公報、特開昭57-169745号公報、特開昭60-94381号公報、特開昭57-123086号公報、特開昭58-1347901号公報、特開昭60-49991号公報、特公平2-24916号公報、特公平2-28479号公報、特開昭60-165288号公報、特開昭5

7-185430号公報に記載のものも使用可能である。

【0090】中でも特に、N, N'-ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス(3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N-3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1, 4-ビス{[3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ]プロピルオキシ}ベンゼン等のピペラジン類、N-[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシ]プロピルモルホリン、1, 4-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼン等のモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジン等のピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。

【0091】所望により有機塩基を含有させる場合の、感熱記録層における有機塩基の含有量としては、ジアゾニウム塩化合物1質量部に対して、0.1~30質量部が好ましい。

【0092】〔増感剤〕前記有機塩基のほか、発色反応を促進させる目的で、感熱記録層中に増感剤を加えることもできる。前記増感剤は、加熱記録時の発色濃度を高くする、若しくは最低発色温度を低くする物質であり、カプラー、有機塩基又はジアゾニウム塩化合物等の融解点を下げたり、カプセル壁の軟化点を低下せしめる作用により、ジアゾニウム塩化合物、有機塩基、カプラー等を反応しやすい状況にするものである。具体的には、分子内に芳香族性の基と極性基を適度に有している低融点有機化合物が好ましく、例えば、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、α-ナフチルベンジルエーテル、β-ナフチルベンジルエーテル、β-ナフトエ酸フェニルエステル、α-ヒドロキシ-β-ナフトエ酸フェニルエステル、β-ナフトール-(p-クロロベンジル)エーテル、1, 4-ブタンジオールフェニルエーテル、1, 4-ブタンジオール-p-メチルフェニルエーテル、1, 4-ブタンジオール-p-エチルフェニルエーテル、1, 4-ブタンジオール-m-メチルフェニルエーテル、1-フェノキシ-2-(p-トリルオキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(p-エチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(p-クロロフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル等が挙げられる。

【0093】〔バインダー〕感熱記録層に用いるバイン

ダーとしては、公知の水溶性高分子化合物やラテックス類等が挙げられる。前記水溶性高分子化合物としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン誘導体、カゼイン、アラビアゴム、ゼラチン、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、エピクロロヒドリン変成ポリアミド、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド等及びこれらの変成物等が挙げられ、前記ラテックス類としては、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等が挙げられる。

【0094】〔顔料〕また、色相調整の目的で、感熱記録層中に顔料を含有させてもよい。前記顔料としては、有機、無機を問わず公知のものを使用することができ、例えば、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトボン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石こう、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等が挙げられる。

【0095】〔酸化防止剤等〕また、発色画像の光及び熱に対する堅牢性を向上させる、又は定着後の未印字部分（非画像部）の光による黄変を軽減する目的で、以下に示す公知の酸化防止剤等を用いることも好ましい。前記酸化防止剤としては、例えば、ヨーロッパ公開特許、同第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、アメリカ特許第4814262号、アメリカ特許第4980275号等に記載のものを挙げることができる。

【0096】本発明において、前記ジアゾニウム塩化合物、該ジアゾニウム塩化合物と熱時反応して発色させるカプラー、有機塩基や増感剤等の他の成分、並びに電子供与性染料前駆体、電子受容性化合物の使用形態については特に制限はなく、例えば、（１）固体分散して使用する方法、（２）乳化分散して使用する方法、（３）ポリマー分散して使用する方法、（４）ラテックス分散して使用する方法、（５）マイクロカプセル化を利用する方法等が挙げられる。中でも特に、保存性の観点から、（５）マイクロカプセル化を利用する方法が好ましく、

特に①ジアゾニウム塩化合物とカプラーとの反応を利用した発色系では、該ジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセル化した形態が、②電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との反応を利用した発色系では、該電子供与性染料前駆体をマイクロカプセル化した形態が好ましい。

【0097】（マイクロカプセルの製造方法）本発明においては、感熱記録材料の保存安定性を向上させる点で、前記ジアゾニウム塩化合物及び／又は電子供与性染料前駆体をマイクロカプセルに内包することが好ましい。発色成分をマイクロカプセル化する方法としては、従来公知の方法を用いることができる。例えば、一方の発色成分であるジアゾニウム塩化合物（及び電子供与性染料前駆体）を水に難溶又は不溶の有機溶媒に溶解又は分散させ調製した油相を、水溶性高分子を溶解した水相と混合し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散した後、加温することによりその油滴界面で高分子形成反応を起こし、高分子物質のマイクロカプセル壁を形成させる界面重合法等が好適に挙げられる。該界面重合法は、短時間内に均一な粒径のカプセルを形成することができ、生保存性に優れた記録材料を得ることができる。

【0098】前記有機溶剤としては、例えば、酢酸エステル、メチレンクロライド、シクロヘキサノン等の低沸点補助溶剤、及び／又は、リン酸エステル、フタル酸エステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルその他のカルボン酸エステル、脂肪酸アミド、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、アルキル化ナフタレン、ジアリールエタン、塩素化パラフィン、アルコール系溶剤、フェノール系溶剤、エーテル系溶剤、モノオレフィン系溶剤、エポキシ系溶剤等が挙げられる。

【0099】具体例としては、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル、リン酸トリシクロヘキシル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジラウレート、フタル酸ジシクロヘキシル、オレフィン酸ブチル、ジエチレングリコールベンゾエート、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、クエン酸アセチルトリエチル、マレイン酸オクチル、マレイン酸ジブチル、イソアミルビフェニル、塩素化パラフィン、ジイソプロピルナフタレン、1, 1'-ジトリルエタン、2, 4-ジターシャリアミルフェノール、N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-ターシャリオクチルアニリン、ヒドロキシ安息香酸2-エチルヘキシルエステル、ポリエチレングリコール等の高沸点溶剤が挙げられる。中でも、アルコール系溶剤、リン酸エステル系溶剤、カルボン酸エステル系溶剤、アルキル化ビフェニル、アルキル化ターフェニル、アルキル化ナフタレン、ジアリールエタンが特に好ましい。

【0100】更に、前記高沸点溶剤に、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン等の炭化防止剤を添加しても

よい。また、前記高沸点溶剤として、特に不飽和脂肪酸を有するものが望ましく、 α -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。該 α -メチルスチレンダイマーには、例えば、三井東圧化学社製の「MSD100」等がある。

【0101】前記水溶性高分子としては、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子が挙げられ、例えば、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アミノ変性ポリビニルアルコール、イタコン酸変性ポリビニルアルコール、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ブタジエン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、ゼラチン等が挙げられ、中でも、カルボキシ変性ポリビニルアルコールが好ましい。

【0102】前記水溶性高分子には、疎水性高分子のエマルジョン又はラテックス等を併用することもできる。該エマルジョン又はラテックスとしては、スチレン-ブタジエン共重合体、カルボキシ変性スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等が挙げられる。この時、必要に応じて従来公知の界面活性剤等を加えてもよい。

【0103】マイクロカプセル壁を構成する高分子物質としては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アミノアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリレート共重合体樹脂、スチレン-メタクリレート共重合体樹脂、ゼラチン、ポリビニルアルコール等が挙げられる。中でも、ポリウレタン・ポリウレア樹脂が特に好ましい。

【0104】例えば、ポリウレタン・ポリウレア樹脂をカプセル壁材として用いる場合には、多価イソシアネート等のマイクロカプセル壁前駆体をカプセル化し芯物質とすべき油性媒体（油相）中に混合し、更にマイクロカプセル壁前駆体と反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えば、ポリオール、ポリアミン）を水溶性高分子水溶液（水相）中に混合し、前記油相を水相に乳化分散した後、加温することにより油滴界面で高分子形成反応が生じ、マイクロカプセル壁を形成することができる。

【0105】以下に、前記多価イソシアネート化合物の具体例を示す。但し、これらに限定されるものではない。例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、キシレン-1, 4-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルプロパンジ

イソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1, 2-ジイソシアネート、ブチレン-1, 2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシアネート、

【0106】シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート等のジイソシアネート類、4, 4', 4'-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2, 4, 6-トリイソシアネート等のトリイソシアネート類、4, 4'-ジメチルフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等のテトライソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、2, 4-トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、キシレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの付加物、トリレンジイソシアネートとヘキサントリオールとの付加物等のイソシアネートプレポリマー等である。また、必要に応じて、二種類以上を併用してもよい。中でも特に好ましいものは、分子内にイソシアネート基を三個以上有するものである。

【0107】マイクロカプセル化の方法において、カプラー（及び電子受容性化合物）、有機塩基、増感剤等の他の成分、及びマイクロカプセル壁前駆体やこれと反応する第2物質を溶解させる有機溶剤としては、既述の有機溶剤と同様である。マイクロカプセルの粒径としては、0.1~1.0 μm が好ましく、0.2~0.7 μm がより好ましい。

【0108】以下に、多色の記録材料の具体的な構成態様について説明する。本発明の感熱記録材料は、支持体上に感熱記録層を1層有する単色の感熱記録材料、及び単色の記録層を複数積層した積層構造の感熱記録層を有する多色の感熱記録材料のいずれであってもよい。多色の感熱記録材料としては、感熱記録層を構成する少なくとも一層が、ジアゾニウム塩化合物と、該ジアゾニウム塩化合物と反応して呈色するカプラーとを含む光定着型記録層である態様が好ましい。

【0109】特に、シアン、イエロー、マゼンタを含むフルカラーの感熱記録層の場合には、支持体上の3層が全てジアゾ系発色剤で構成された形態、あるいは支持体に近い第一層目の感熱記録層が電子供与性染料及び電子受容性化合物を含有するロイコ系発色剤で構成され、第二及び第三層目の感熱記録層がジアゾ系発色剤で構成された形態よりなる感熱記録材料が好ましい。例えば、下記(a)~(c)に示す態様で構成されたものであってもよい。

【0110】即ち、(a)支持体上に、最大吸収波長360 \pm 20 nmであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型記録層（第一の記録層（A層））と、最大吸収波長400 \pm 20 nmであるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含

有する光定着型記録層（第二の記録層（B層））と、を積層してなる記録層を有し、該層上に必要に応じて光透過率調整層、保護層を設けた記録材料、

【0111】（b）支持体上に、電子供与性染料と電子受容性化合物を含有する記録層（第一の記録層（A層））と、最大吸収波長 $360 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型記録層（第二の記録層（B層））と、最大吸収波長 $400 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型記録層（第三の記録層（C層））と、をこの順に積層してなる記録層を有し、該層上に必要に応じて光透過率調整層、保護層を設けた記録材料、

【0112】（c）支持体上に、最大吸収波長 $340 \pm 20 \text{ nm}$ 以下のジアゾニウム塩化合物と、該ジアゾニウム塩化合物と呈色反応をするカプラーとを含有する光定着型記録層（第一の記録層（A層））と、最大吸収波長 $360 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型記録層（第二の記録層（B層））と、最大吸収波長 $400 \pm 20 \text{ nm}$ であるジアゾニウム塩化合物と該ジアゾニウム塩化合物と反応し呈色するカプラーとを含有する光定着型記録層（第三の記録層（C層））と、をこの順に積層してなる記録層を有し、該層上に必要に応じて光透過率調整層、保護層を設けた記録材料、などである。

【0113】多色記録の方法について、前記（b）又は（c）により以下に説明する。まず、第3の記録層（C層）を加熱し、該層に含まれるジアゾニウム塩とカプラーとを発色させる。次に、波長 $400 \pm 20 \text{ nm}$ の光を照射して、C層に含まれる未反応のジアゾニウム塩化合物を分解し光定着した後、第2の記録層（B層）が発色するに十分な熱を与え、該層に含まれるジアゾニウム塩化合物とカプラーとを発色させる。このとき、C層も同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩化合物は分解されており（光定着されている）、発色能力が失われているため発色しない。さらに、波長 $360 \pm 20 \text{ nm}$ の光を照射し、B層に含まれるジアゾニウム塩化合物を分解し光定着した後、最後に、第1の記録層（A層）が発色しうる十分な熱を加えて発色させる。このとき、C層、B層の記録層も同時に強く加熱されるが、既にジアゾニウム塩化合物は分解されており、発色能力が失われているため発色しない。

【0114】各層の積層順としては、視感度の低いイエロー層を最下層にすることが、支持体面上の粗さに起因する画質への影響を減らすことができ、特に画質向上を図る場合に有用である。また、全ての記録層（A層、B層、及びC層）をジアゾ系の記録層とした場合、A層及びB層は、発色させた後に光定着を行うことが必要であ

るが、最後に画像記録を行うC層に関しては、必ずしも光定着を行う必要はない。しかし、形成画像の保存安定性を向上する観点からは、光定着することが好ましい。

【0115】光定着に用いる定着用光源としては、公知の光源の中から適宜選択でき、例えば、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯等が挙げられ、中でも、高効率に光定着する点で、光源の発光スペクトルが、記録材料に用いたジアゾニウム塩化合物の吸収スペクトルとほぼ一致する光源を用いることが好ましい。

【0116】—他の層—

本発明の感熱記録材料においては、支持体上に単数若しくは複数の感熱記録層を有するほか、光透過率調整層や保護層を有してなる態様が好ましい。

【0117】（光透過率調整層）前記光透過率調整層は、紫外線吸収剤前駆体を含有しており、定着に必要な領域の波長の光照射前は紫外線吸収剤として機能しないので光透過率が高く、光定着型感熱記録層を定着する際、定着に必要な領域の波長を十分に透過させ、しかも可視光線の透過率も高いので、感熱記録層の定着に支障を来すこともない。この紫外線吸収剤前駆体は、マイクロカプセル中に含ませることが好ましい。また、光透過率調整層に含有する化合物としては、特開平9-1928号公報に記載の化合物が挙げられる。

【0118】前記紫外線吸収剤前駆体は、感熱記録層の光照射による定着に必要な領域の波長の光照射が終了した後、光または熱などで反応することにより紫外線吸収剤として機能するようになり、紫外線領域の定着に必要な領域の波長の光は紫外線吸収剤によりその大部分が吸収され、透過率が低くなり、感熱記録材料の耐光性が向上するが、可視光線の吸収効果がないから、可視光線の透過率は実質的に変わらない。光透過率調整層は感熱記録材料中に少なくとも1層設けることができ、最も望ましくは感熱記録層と最外保護層との間に形成するのがよいが、光透過率調整層を保護層と兼用するようにしてもよい。光透過率調整層の特性は、感熱記録層の特性に応じて任意に選定することができる。

【0119】光透過率調整層形成用の塗布液（光透過率調整層用塗布液）は、前記各成分を混合して得られる。該光透過率調整層塗布液を、例えばパーコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、カーテンコーター等の公知の塗布方法により塗布して形成することができる。光透過率調整層は、感熱記録層等と同時に塗布してもよく、例えば感熱記録層形成用の塗布液を塗布し一旦感熱記録層を乾燥させた後、該層上に塗布形成してもよい。

【0120】（保護層）前記保護層は、バインダーと共に、顔料、滑剤、界面活性剤、分散剤、蛍光増白剤、金属石鹸、硬膜剤、紫外線吸収剤、架橋剤等を含有してなる。前記バインダー、顔料は、既述のバックコート層に使用可能な水溶性バインダー及び顔料の中から適宜選択

10

20

30

40

50

して使用することができる。また、他のバインダーとして、合成ゴムラテックス、合成樹脂エマルジョン等が挙げられ、例えば、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等も挙げられる。前記バインダーの含有量としては、保護層中の顔料に対して、10～500質量%が好ましく、50～400質量%がより好ましい。

【0121】また、耐水性を更に向上させる目的で、架橋剤及びその反応を促進させる触媒を併用することが有効であり、該架橋剤としては、例えば、エポキシ化合物、ブロックダイソシアネート、ビニルスルホン化合物、アルデヒド化合物、メチロール化合物、硼酸、カルボン酸無水物、シラン化合物、キレート化合物、ハロゲン化合物等が挙げられ、保護層形成用の塗布液のpHを6.0～7.5に調整できるものが好ましい。前記触媒としては、公知の酸、金属塩等が挙げられ、上記同様に塗布液のpHを6.0～7.5に調整できるものが好ましい。

【0122】前記滑剤としては、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等が好適に挙げられる。前記界面活性剤としては、感熱記録層上に均一に保護層を形成可能のように、スルフォコハク酸系のアルカリ金属塩、フッ素含有界面活性剤等が好適に挙げられ、具体的には、ジ-（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸、ジ-（n-ヘキシル）スルホコハク酸等のナトリウム塩、及びアンモニウム塩等が挙げられる。

【0123】保護層形成用の塗布液（保護層用塗布液）は、前記各成分を混合して得られる。更に、必要に応じて離型剤、ワックス、撥水剤等を加えてもよい。本発明の感熱記録材料は、支持体上に形成した感熱記録層上に保護層塗布液を公知の塗布方法により塗布して形成することができる。前記公知の塗布方法としては、例えば、バーコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、カーテンコーター等を用いた方法が挙げられる。

【0124】保護層の乾燥塗布量としては、0.2～7g/m²が好ましく、1～4g/m²がより好ましい。該乾燥塗設量が、0.2g/m²未満であると、耐水性が維持できないことがあり、7g/m²を超えると、著しく熱感度が低下することがある。保護層の塗布形成後、必要に応じてキャレンダー処理を施してもよい。

【0125】（中間層）感熱記録層を複数積層する場合、各感熱記録層間には中間層を設けることが好ましい。該中間層には、前記保護層と同様、各種バインダーに更に顔料、滑剤、界面活性剤、分散剤、蛍光増白剤、金属石鹼、紫外線吸収剤等を含ませることができる。前記バインダーとしては、保護層と同様のバインダーが使用できる。

【0126】（支持体）前記支持体としては、例えば、

ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリアクリル酸共重合体フィルム、ポリカーボネートフィルム等の合成高分子フィルム、及び紙、合成紙、プラスチック樹脂層を有する紙、等が挙げられる。前記支持体は、単独であるいは貼り合わせて使用することができる。

【0127】前記プラスチック樹脂層を有する紙としては、原紙の両面又は少なくとも感熱記録層が形成される側の表面に熱可塑性樹脂を含む層が形成されたものが望ましい。このような支持体としては、例えば、①原紙に熱可塑性樹脂が溶融押し出し塗工されたもの、②原紙上に溶融押し出し塗工された熱可塑性樹脂の上にガスバリア層を塗布したもの、③原紙の酸素透過性の低いプラスチックフィルムを接着させたもの、④原紙にプラスチックフィルムを接着させた面上に溶融押し出しにより熱可塑性樹脂を設けたもの、⑤原紙に熱可塑性樹脂を溶融押し出し塗工された後、プラスチックフィルムを接着させたもの、等が挙げられる。

【0128】原紙に溶融押し出し塗工される前記熱可塑性樹脂としては、オレフィン樹脂、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の α -オレフィンの単独重合体及びこれらの各種重合体の混合物、あるいはエチレンとビニルアルコールとのランダム共重合体が好ましい。前記ポリエチレンとしては、例えば、LPDE（低密度ポリエチレン）、HDPE（高密度ポリエチレン）、LLPDE（直鎖状低密度ポリエチレン）等が挙げられる。

【0129】原紙にプラスチックフィルムを貼り合わせる方法としては、「新ラミネート加工便覧」（加工技術研究会編）等に記載の公知のラミネーション法から適宜選択できるが、いわゆるドライラミネーション、無溶媒型ドライラミネーション、電子線若しくは紫外線硬化型樹脂を用いたドライラミネーション、ホットドライラミネーションが好ましい。上述した各種支持体の中でも、原紙の少なくとも一方の表面がポリエチレンでラミネートされてなる紙支持体が好ましく、一般には感熱記録層が形成される側の表面にラミネートされる。更には、原紙の両方の表面がポリエチレンでラミネートされてなる紙支持体がより好ましく、感熱記録層が形成される側の表面には平面性を上げる目的でラミネートがされ、該表面と逆側の表面にはカーバランスを調整する目的でラミネートがなされる。

【0130】前記合成高分子フィルムは任意の色相に着色されていてもよく、高分子フィルムを着色する方法としては、①フィルム成形前に予め樹脂に染料を混練しフィルム状に成形する方法、②染料を適当な溶剤に溶かし

た塗布液を調製しこれを透明無色な樹脂フィルム上に公知の塗布方法、例えばグラビアコート法、ローラーコート法、ワイヤーコート法等により塗布、乾燥する方法等が挙げられる。中でも、青色染料を混練したポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂をフィルム状に成形し、これに耐熱処理、延伸処理、帯電防止処理を施したものが好ましい。

【0131】前記支持体の厚さとしては、25～300 μm が好ましく、50～250 μm がより好ましい。前記感熱記録層、保護層、光透過率調整層、中間層等は、支持体上に、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法等の公知の塗布方法により塗布し、乾燥して形成することができる。

【0132】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下、実施例中の「部」及び「%」は、それぞれ「質量部」及び「質量%」を表す。以下において、ジアゾニウム塩化合物を単にジアゾ化合物とすることがある。

【0133】＜フタル化ゼラチン溶液の調製＞フタル化ゼラチン（商品名；MGPゼラチン、ニッピコラーゲン（株）製）32部、1，2-ベンゾチアゾリン-3-オン（3.5%メタノール溶液、大東化学工業所（株）製）0.9143部、及びイオン交換水367.1部を混合し、40℃にて溶解し、フタル化ゼラチン水溶液を得た。

【0134】＜アルカリ処理ゼラチン溶液の調製＞アルカリ処理低イオンゼラチン（商品名；#750ゼラチン、新田ゼラチン（株）製）25.5部、1，2-ベンゾチアゾリン-3-オン（3.5%メタノール溶液、大東化学工業所（株）製）0.7286部、水酸化カルシウム0.153部、及びイオン交換水143.6部を混合し、50℃にて溶解し、乳化物作製用ゼラチン水溶液を得た。

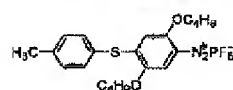
【0135】（1）イエロー感熱記録層液の調製
＜ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液（a）の調製＞酢酸エチル24.2部に、下記ジアゾニウム化合物（A）（最大吸収波長420nm）2.2部、下記ジアゾニウム化合物（B）（最大吸収波長420nm）2.2部、モノイソプロピルピフェニル7.2部、フタル酸ジフェニル7.2部およびジフェニルー（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フォスフィンオキシサイド（商品名：ルシリンTPO、BASFジャパン（株）製）0.4部を添加し40℃に加熱して均一に溶解した。上記混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物とキシリレンジイソシアネート／ビスフェノールA付加物の混合物（商品名；タケネートD119N（50質量%酢酸エチル溶液）、武田薬品工業（株）製）8.6部を添加し、

均一に攪拌し混合液（I）を得た。

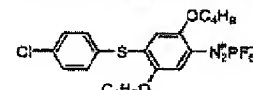
【0136】

【化10】

ジアゾニウム塩化合物（A）



ジアゾニウム塩化合物（B）



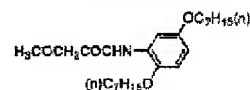
【0137】別途、前記フタル化ゼラチン水溶液58.6部に、イオン交換水16.3部、Scrapp AG-8（50質量%、日本精化（株）製）0.34部添加し、混合液（II）を得た。混合液（II）に混合液（I）を添加し、ホモジナイザー（日本精機製作所（株）製）を用いて40℃の下で乳化分散した。得られた乳化液に水20部を加え均一化した後、40℃下で攪拌し酢酸エチルを除去しながら3時間カプセル化反応を行った。この後、イオン交換樹脂アンバーライトIRA68（オルガノ（株）製）4.1部、アンバーライトIRC50（オルガノ（株）製）8.2部を加え、更に1時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除き、カプセル液の固形分濃度が20.0%になるように濃度調節しジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液（a）を得た。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定（LA-700、堀場製作所（株）製で実施）の結果、メジアン径で0.42 μm であった。

【0138】＜カプラー化合物乳化液（a）の調製＞酢酸エチル33.0部に、下記カプラー化合物（C）13.5部とトリフェニルグアニジン（保土ヶ谷化学（株）製）13.5部、4，4'-（m-フェニレンジイソプロピリデン）ジフェノール（商品名；ビスフェノールM（三井石油化学（株）製））20.8部、3，3'，3'-テトラメチル-5，5'，6，6'-テトラ（1-プロピロキシ）-1，1'-スピロビスインダン3.3部、4-（2-エチルヘキシルオキシ）ベンゼンスルホン酸アミド（マナック（株）製）13.6部、4-n-ペンチルオキシベンゼンスルホン酸アミド（マナック（株）製）6.8部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム（商品名パイオニンA-41-C70%メタノール溶液、竹本油脂（株）製）4.2部を溶解し、混合液（III）を得た。

【0139】

【化11】

カプラー化合物（C）



【0140】別途前記アルカリ処理ゼラチン水溶液206.3部にイオン交換水107.3部を混合し、混合液（IV）を得た。混合液（IV）に混合液（III）を添加し、ホモジナイザー（日本精機製作所（株）製）を用い

て40℃の下で乳化分散した。得られたカプラー化合物乳化物を減圧、加熱し、酢酸エチルを除去した後、固形分濃度が26.5質量%になるように濃度調節を行った。得られたカプラー化合物乳化物の粒径は粒径測定(LA-700、堀場製作所(株)製で実施)の結果、メジアン径で0.25μmであった。更に上記カプラー化合物乳化物100部に対して、SBRラテックス(商品名SN-307、48%液、住化エイビーエスラテックス(株)製)を26.5%に濃度調整したものを9部添加して均一に攪拌してカプラー化合物乳化液(a)を得た。

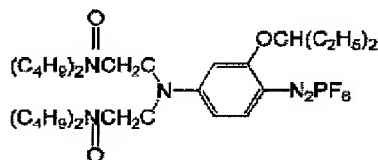
【0141】<塗布液(a)の調製>前記ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液(a)および前記カプラー化合物乳化液(a)を、内包しているカプラー化合物/ジアゾ化合物の質量比が2/1になるように混合し、感熱記録層用塗布液(a)を得た。

【0142】(2)マゼンタ感熱記録層液の調製<ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液(b)の調製>酢酸エチル15.1部に、下記ジアゾニウム化合物(D)(最大吸収波長365nm)3.3部、フタル酸ジフェニル3.3部、フェニル2-ベンゾイロキシ安息香酸エステル3.3部及び下記化合物(E)(商品名;ライトエステルTMP、共栄油脂化学(株)製)4.2部及びドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム(商品名パイオニンA-41-C 70%メタノール溶液、竹本油脂(株)製)0.1部を添加し加熱して均一に溶解した。上記混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物とキシリレンジイソシアネート/ビスフェノールA付加物の混合物(商品名;タケネートD119N(50質量%酢酸エチル溶液)、武田薬品工業(株)製)2.5部とキシリレンジイソシアネート/トリメチロールプロパン付加物(商品名;タケネートD110N(75質量%酢酸エチル溶液)、武田薬品工業(株)製)6.8部を添加し、均一に攪拌し混合液(V)を得た。

【0143】

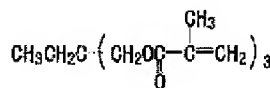
【化12】

ジアゾニウム塩化合物(D)



【0144】

【化13】



【0145】別途、前記フタル化ゼラチン水溶液55.3部にイオン交換水21.0部添加、混合し、混合液

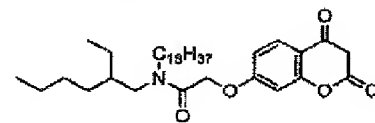
(VI)を得た。混合液(VI)に混合液(V)を添加し、ホモジナイザー(日本精機製作所(株)製)を用いて40℃の下で乳化分散した。得られた乳化液に水24部を加え均一化した後、40℃下で攪拌し酢酸エチルを除去しながら3時間カプセル化反応を行った。この後、イオン交換樹脂アンバーライトIRA68(オルガノ(株)製)4.1部、アンバーライトIRC50(オルガノ(株)製)8.2部を加え、更に1時間攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除き、カプセル液の固形分濃度が20.0%になるように濃度調節しジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液(a)を得た。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定(LA-700、堀場製作所(株)製で実施)の結果、メジアン径で0.48μmであった。

【0146】<カプラー化合物乳化液(b)の調製>酢酸エチル36.9部に下記カプラー化合物(F)15部とトリフェニルグアニジン(保土ヶ谷化学(株)製)15部、4,4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール(商品名;ビスフェノールM(三井石油化学(株)製))15部、1,1-(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサニル 15部、3,3,3',3'-テトラメチル-5,5',6,6'-テトラ(1-プロピロキシ)-1,1'-スピロビスインダン7部、下記化合物(G)3.5部、リン酸トリクレジル1.7部、マレイン酸ジエチル0.8部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム(商品名パイオニンA-41-C 70%メタノール溶液、竹本油脂(株)製)4.5部を溶解し、混合液(VII)を得た。

【0147】

【化14】

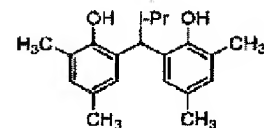
カプラー化合物(F)



【0148】

【化15】

化合物(G)



【0149】別途アルカリ処理ゼラチン水溶液206.3部にイオン交換水107.3部を混合し、混合液(VII)を得た。混合液(VIII)に混合液(VII)を添加し、ホモジナイザー(日本精機製作所(株)製)を用いて40℃の下で乳化分散した。得られたカプラー化合物乳化物を減圧、加熱し、酢酸エチルを除去した後、固形分濃度が24.5質量%になるように濃度調節を行い、

カプラー化合物乳化液 (b) を得た。得られたカプラー化合物乳化液の粒径は粒径測定 (LA-700, 堀場製作所 (株) 製で実施) の結果、メジアン径で $0.30 \mu\text{m}$ であった。

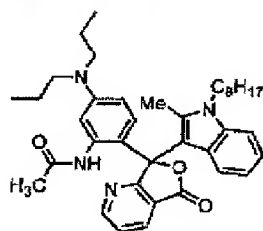
【0150】＜塗布液 (b) の調製＞前記ジアゾニウム塩化合物内包マイクロカプセル液 (a) および前記カプラー化合物分乳化液 (b) を、内包しているカプラー化合物／ジアゾ化合物の重量比が $3/1$ になるように混合した。さらに、ポリスチレンスルホン酸 (一部水酸化カリウム中和型) 水溶液 (5 質量%) をカプセル液量 10 部に対し、0.2 部になるように混合し、感熱記録層用塗布液 (b) を得た。

【0151】(3) シアン感熱記録層液の調製
＜電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液 (c) の調製＞酢酸エチル 18.1 部に、下記電子供与性染料 (H) 9 部、1-メチルプロピルフェニルフェニルメタンおよび 1-(1-メチルプロピルフェニル)-2-フェニルエタンの混合物 (商品名：ハイゾール SAS-310, 日本石油 (株) 製) 9 部、下記化合物 (I) (商品名：Irgaperm 2140 チバガイギー (株) の商品名) 9 部を添加し加熱して均一に溶解した。上記混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネート／トリメチロールプロパン付加物 (商品名：タケネート D110N (75 質量% 酢酸エチル溶液), 武田薬品工業 (株) 製) 7.2 部とポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート (商品名：ミリオネート MR-200, 日本ポリウレタン工業 (株) 製) 5.3 部を添加し、均一に攪拌し混合液 (IX) を得た。

【0152】

【化16】

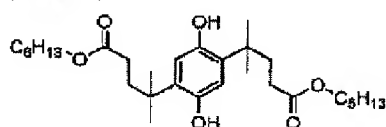
電子供与性染料 (H)



【0153】

【化17】

化合物 (I)



【0154】別途、前記フタル化ゼラチン水溶液 28.8 部にイオン交換水 9.5 部、Scrapp AG-8 (50 質量%, 日本精化 (株) 製) 0.17 部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (10% 水溶液) 4.3 部を添加混合し、混合液 (X) を得た。混合

液 (X) に混合液 (IX) を添加し、ホモジナイザー (日本精機製作所 (株) 製) を用いて 40°C の下で乳化分散した。得られた乳化液に水 50 部、テトラエチレンペンタミン 0.12 部を加え均一化し、 65°C で攪拌し酢酸エチルを除去しながら 3 時間カプセル化反応を行ないカプセル液の固形分濃度が 33% になるように濃度調節しマイクロカプセル液を得た。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定 (LA-700, 堀場製作所 (株) 製で実施) の結果、メジアン径で $1.2 \mu\text{m}$ であった。更に上記マイクロカプセル液 100 部に対して、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 25% 水溶液 (商品名：ネオペレックス F-25, 花王 (株) 製) 3.7 部と 4,4'-ビストリアジニルアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン誘導体 (商品名：Kayca 11 B XNL, 日本曹達 (株) 製) を添加して均一に攪拌してマイクロカプセル分散液 (c) を得た。

【0155】＜電子受容性化合物分散液 (c) の調製＞前記フタル化ゼラチン水溶液 11.3 質量部にイオン交換水 30.1 質量部、4,4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノール (商品名：ビスフェノール P, 三井石油化学 (株) 製) 15 質量部、2 質量%-2-エチルヘキシルコハク酸ナトリウム水溶液 3.8 質量部を加えて、ボールミルにて一晩分散した後、分散液を得た。この分散液の、固形分濃度は 26.6 質量% であった。上記分散液 100 質量部に、前記アルカリ処理ゼラチン水溶液 50 質量部加えて、30 分攪拌した後、分散液の固形分濃度が 23.5% となるようにイオン交換水を加えて電子受容性化合物分散液 (c) を得た。

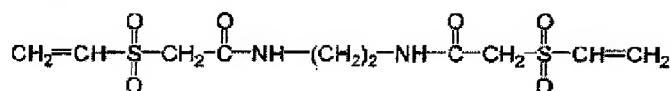
【0156】＜塗布液 (c) の調製＞前記電子供与性染料前駆体内包マイクロカプセル液 (c) および前記電子受容性化合物分散液 (c) を、電子受容性化合物／電子供与性染料前駆体の重量比が $8/1$ になるように混合し、塗布液 (c) を得た。

【0157】＜中間層用塗布液の調製＞アルカリ処理低イオンゼラチン (商品名：#750ゼラチン, 新田ゼラチン (株) 製) 100.0 部、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン (3.5% メタノール溶液, 大東化学工業所 (株) 製) 2.857 部、水酸化カルシウム 0.5 部、イオン交換水 521.643 部を混合し、 50°C にて溶解し、中間層作成用ゼラチン水溶液を得た。前記中間層作成用ゼラチン水溶液 10.0 部、(4-ノニルフェノキシトリオキシエチレン) プチルスルホン酸ナトリウム (三協化学 (株) 製) 2.0 質量% 水溶液) 0.05 部、硼酸 (4.0 質量% 水溶液) 2.5 部、ポリスチレンスルホン酸 (一部水酸化カリウム中和型) 水溶液 (5 質量%) 0.19 部、下記化合物 (J) (和光純薬 (株) 製) の 4 質量% 水溶液 3.42 部、下記化合物 (J') (和光純薬 (株) 製) の 4 質量% 水溶液 1.13 部、イオン交換水 0.67 部を混合し、中間層用塗布液とした。

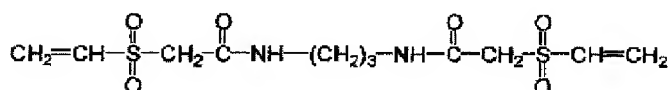
【0158】

* * 【化18】

化合物(J)



化合物(J')



【0159】＜光透過率調整層用塗布液の調製＞

(iii-1) 紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液の調製

酢酸エチル71部に紫外線吸収剤前駆体として〔2-ア
リル-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-
4-tert-オクチルフェニル〕ベンゼンスルホナート15
部、2, 2'-tert-オクチルハイドロキノ7部、磷酸
トリクレジル1.9部、α-メチルスチレンダイマー

(商品名: MSD-100, 三井化学(株)製) 5.7

部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム(商品名

パイオニンA-41-C(70%メタノール溶液), 竹本

油脂(株)製) 0.45部を溶解し均一に溶解した。上

記混合液にカプセル壁材としてキシリレンジイソシアネ

ートノトリメチロールプロパン付加物(商品名: タケネ

ートD110N(75質量%酢酸エチル溶液), 武田薬

品工業(株)製) 54.7部を添加し、均一に攪拌し紫

外線吸収剤前駆体混合液(VII)を得た。別途、イタコ

ン酸変性ポリビニルアルコール(商品名: KL-31

8, クラレ(株)製) 52部に30質量%磷酸水溶液

8.9部、イオン交換水532.6部を混合し、紫外線

吸収剤前駆体マイクロカプセル液用PVA水溶液を調製

した。前記紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液用P

VA水溶液516.06部に前記紫外線吸収剤前駆体混

合液(VII)を添加し、ホモジナイザー(日本精機製作

所(株)製)を用いて20℃の下で乳化分散した。得ら

れた乳化液にイオン交換水254.1部を加え均一化し

た後、40℃下で攪拌しながら3時間カプセル化反応を

行った。この後、イオン交換樹脂アンバーライトMB-

3(オルガノ(株)製)94.3部を加え、更に1時間

攪拌した。その後、イオン交換樹脂を濾過して取り除き

カプセル液の固形分濃度が13.5%になるように濃度

調節した。得られたマイクロカプセルの粒径は粒径測定

(LA-700, 堀場製作所(株)製で実施)の結果、

メジアン径で0.23±0.05μmであった。このカ

プセル液859.1部にカルボキシ変性スチレンブタジ

エンラテックス(商品名: SN-307, (48質量%

水溶液), 住友ノーガタック(株)製) 2.416部、

イオン交換水39.5部を混合し、紫外線吸収剤前駆体

20

30

40

50

マイクロカプセル液を得た。

(iii-2) 光透過率調整層用塗布液の調製

前記紫外線吸収剤前駆体マイクロカプセル液1000

部、4質量%水酸化ナトリウム水溶液7.75部、(4

-ノニルフェノキシトリオキシエチレン)ブチルスルホ

ン酸ナトリウム(三協化学(株)製) 2.0質量%水溶

液) 73.39部を混合し、光透過率調整層用塗布液を

得た。

【0161】＜保護層用塗布液の調製＞

(iv-1) 保護層用ポリビニルアルコール溶液の調製

ビニルアルコール-アルキルビニルエーテル共重合物

(商品名: EP-130, 電気化学工業(株)製) 16

0部、アルキルスルホン酸ナトリウムとポリオキシエチ

レンアルキルエーテル磷酸エステル混合液(商品名:

ネオスコアCM-57, (54質量%水溶液), 東邦化

学工業(株)製) 8.74部、イオン交換水3832部

を混合し、90℃のもとで1時間溶解し均一な保護層用

ポリビニルアルコール溶液を得た。

【0162】(iv-2) 保護層用顔料分散液の調製

硫酸バリウム(商品名: BF-21F, 硫酸バリウム含

有量93%以上, 堺化学工業(株)製) 8部に陰イオン

性特殊ポリカルボン酸型高分子活性剤(商品名: ポイズ

532A(40質量%水溶液), 花王(株)製) 0.2

部、イオン交換水11.8部を混合し、ダイノミルにて

分散して保護層用顔料分散液を調製した。この分散液は

粒径測定(LA-910, 堀場製作所(株)製で実施)

の結果、メジアン径で0.15μm以下であった。上記

硫酸バリウム分散液45.6部に対し、コロイダルシリ

カ(商品名: スノーテックスO(20質量%水分散

液), 日産化学(株)製) 8.1部を添加して目的の分

散物を得た。

【0163】(iv-3) 保護層用マット剤分散液の調製

小麦澱粉(商品名: 小麦澱粉S, 新進食料工業(株)

製) 220部に1-2ベンズイソチアゾリン3オンの水

分散物(商品名: PROXEL B, D, I, C, I

(株)製) 3.81部、イオン交換水1976.19部

を混合し、均一に分散し、保護層用マット剤分散液を得

た。

【0164】(iv-4) 保護層用塗布ブレンド液の調製

前記保護層用ポリビニルアルコール溶液1000部にアセチレングリコール系界面活性剤(商品名:ダイノール604, 5質量%メタノール溶液, エアプロダクツジャパン(株))40部、前記保護層用顔料分散液49.87部、前記保護層用マツト剤分散液16.65部、ステアリン酸亜鉛分散液(商品名:ハイミクロンL111, 20.5質量%水溶液, 中京油脂(株)製)48.7部を均一に混合し保護層用塗布ブレンド液を得た。

【0165】下塗り層つき支持体

<下塗り層液の作製>酵素分解ゼラチン(平均分子量:10000、PAGI法粘度:1.5Pa・s(15mP)、PAGI法ゼリー強度:20g)40部をイオン交換水60部に加えて40℃で攪拌溶解して下塗り層用ゼラチン水溶液を調製した。別途水膨潤性の合成雲母

(アスペクト比:1000、商品名:ソマシフME100, コープケミカル社製)8部と水92部とを混合した後、ビスコミルで湿式分散し、平均粒径が2.0 μ mの雲母分散液を得た。この雲母分散液に雲母濃度が5質量%となるように水を加え、均一に混合し、所望の雲母分散液を調製した。40℃の40質量%の前記ゼラチン水溶液100部に、水120部およびメタノール556部を加え、十分攪拌混合した後、5質量%の前記雲母分散液208部を加えて、十分攪拌混合し、1.66質量%ポリエチレンオキサイド系界面活性剤9.8部を加えた。そして液温を35℃から40℃に保ち、エポキシ化合物のゼラチン硬膜剤7.3部を加えて下塗り層用塗布液(5.7質量%)を調製し、下塗り用塗布液を得た。

【0166】<下塗り層つき支持体の作製>LBPS50部LBPK50部からなる木材パルプをディスクリフアイナーによりカナディアンフリーネス300ccまで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、硫酸アルミニウム1.0部、ポリアミドポリアミンエピクロロヒドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部をいずれもパルプに対する絶乾重量比で添加し長網抄紙機により坪量114g/m²の原紙を抄造しキャレンダー処理によって厚み100 μ mに調整した。次に原紙の両面にコロナ放電処理を行った後、溶融押し出し機を用いてポリエチレンを樹脂厚36 μ mとなるようにコーティングしマツト面からなる樹脂層を形成した(この面をウラ面と呼ぶ)。次に上記樹脂層を形成した面とは反対側に溶融押し出し機を用いてアナターゼ型二酸化チタンを10質量%及び微量の群青を含有したポリエチレンを樹脂厚50 μ mとなるようにコーティングし光沢面からなる樹脂層を形成した(この面をオモテ面と呼ぶ)。ウラ面のポリエチレン樹脂被覆面にコロナ放電処理した後、帯電防止剤として酸化アルミニウム(商品名:アルミナゾル

100、日産化学工業(株)製)/二酸化珪素(商品名:スノーテックスO、日産化学工業(株)製)=1/2(重量比)を水に分散させて乾燥後の重量で0.2g/m²塗布した。次にオモテ面のポリエチレン樹脂被覆面にコロナ放電処理した後、上記下塗り液を雲母の塗布量が0.30g/m²となるように塗布し、下塗り層つき支持体を得た。

【0167】<各感熱記録層用塗布液の塗布>前記下塗り層つき支持体の上に、下から、前記感熱記録層用塗布液(c)、前記中間層用塗布液、前記感熱記録層用塗布液(b)、前記中間層用塗布液、前記感熱記録層用塗布液(a)、前記光透過率調整層用塗布液、前記保護層用塗布液の順に7層同時に連続塗布し、30℃湿度30%、および40℃湿度30%の条件でそれぞれ乾燥して多色感熱記録材料を得た。この際前記感熱記録層用塗布液(a)の塗布量は液中に含まれるジアゾ化合物(A)の塗布量が固形分塗布量で0.08g/m²となるように、同様に前記感熱記録層用塗布液(b)の塗布量は液中に含まれるジアゾニウム化合物(D)の塗布量が固形分塗布量で0.21g/m²となるように、同様に前記感熱記録層用塗布液(c)の塗布量は液中に含まれる電子供与性染料(H)の塗布量が固形分塗布量で0.4g/m²となるように塗布を行った。また、前記中間層用塗布液は(a)と(b)の間は固形分塗布量が2.5g/m²、(b)と(c)の間は固形分塗布量が3.5g/m²、前記光透過率調整層用塗布液は固形分塗布量が2.0g/m²、保護層は固形分塗布量が1.5g/m²となるように塗布を行った。

【0168】(実施例1)

<最外バック層用塗布液の調製>ポリビニルアルコール(PVA105、(株)クラレ製)の12.5%水溶液100部に対し、スルホコハク酸2-エチルヘキシルエステル(ラビゾールB-90、日本油脂(株)製)の2%水溶液を24部、合成雲母分散液(ソマシフMEB-3、コープケミカル(株)製)を13部、水酸化アルミニウム分散液(ハイジライトH42S(昭和軽金属(株)製)100部、ヘキサメタリン酸ナトリウム1部、水150部を混合し、ボールミルなどの湿式分散機で、平均粒径0.5 μ mに分散した分散液)20部を添加・攪拌して、合成雲母、水酸化アルミニウム、及びポリビニルアルコール含有の最外バック層用塗布液1を得た。

【0169】<中間バック層用塗布液の調製>15%アルカリ処理ゼラチン水溶液300部と、スルホコハク酸2-エチルヘキシルエステル(ラビゾールB-90、日本油脂(株)製)の2%水溶液を100部と、水1800部とを混合して中間バック層用塗布液を得た。

【0170】<バックコート層の形成>上記より得た支持体の表面とは逆側の面に、支持体側から中間バック層用塗布液、最外バック層用塗布液1を、乾燥後の固形分

塗布量がそれぞれ 9 g/m^2 、 2.2 g/m^2 となるように塗布、乾燥して、支持体上に中間バック層及び最外バック層の2層からなるバックコート層を形成し感熱記録材料1を得た。

【0171】（実施例2）

＜最外バック層用塗布液の調製＞実施例1において水酸化アルミニウム分散液の添加量を30部に変更したこと以外は実施例1と同様にして最外バック層用塗布液2を得た。

【0172】＜バックコート層の形成＞最外バック層用塗布液1を最外バック層用塗布液2に変更し、その塗布量を 2.7 g/m^2 としたこと以外は実施例1と同様にしてバックコート層を形成し感熱記録材料2を得た。

【0173】（実施例3）

＜最外バック層用塗布液の調製＞実施例1において水酸化アルミニウム分散液の添加量を15部に変更したこと以外は実施例1と同様にして最外バック層用塗布液3を得た。

【0174】＜バックコート層の形成＞最外バック層用塗布液1を最外バック層用塗布液3に変更し、その塗布量を 1.7 g/m^2 としたこと以外は実施例1と同様にしてバックコート層を形成し感熱記録材料3を得た。

【0175】（実施例4）

＜最外バック層用塗布液の調製＞実施例1において水酸化アルミニウム分散液における平均粒径を $0.8 \mu\text{m}$ に変更したこと以外は実施例1と同様にして最外バック層用塗布液4を得た。

【0176】＜バックコート層の形成＞最外バック層用塗布液1を最外バック層用塗布液4に変更したこと以外は実施例1と同様にしてバックコート層を形成し感熱記録材料4を得た。

【0177】（比較例1）

＜最外バック層用塗布液の調製＞実施例1において、水酸化アルミニウム分散液を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして最外バック層用塗布液5を得た。

【0178】＜バックコート層の形成＞最外バック層用塗布液1を最外バック層用塗布液5に変更し、その塗布量を 1.2 g/m^2 としたこと以外は実施例1と同様にしてバックコート層を形成し感熱記録材料5を得た。

【0179】（比較例2）

＜最外バック層用塗布液の調製＞比較例1において、合成雲母分散液を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして最外バック層用塗布液6を得た。

【0180】＜バックコート層の形成＞最外バック層用塗布液5を最外バック層用塗布液6に変更し、その塗布

量を 1.0 g/m^2 としたこと以外は実施例1と同様にしてバックコート層を形成し感熱記録材料6を得た。

【0181】（比較例3）

＜最外バック層用塗布液の調製＞実施例1において合成雲母分散液を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして最外バック層用塗布液7を得た。

【0182】＜バックコート層の形成＞最外バック層用塗布液1を最外バック層用塗布液7に変更し、その塗布量を 2.1 g/m^2 としたこと以外は実施例1と同様にしてバックコート層を形成し感熱記録材料7を得た。

【0183】（摩擦係数）上記より得た感熱記録材料1～7をそれぞれ複数枚用い、以下のようにして、保護層とバックコート層との摩擦係数を測定した。測定結果を表1に示す。23℃65%で調湿した感熱記録材料（ $10 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$ ）を、裏面（非発色層（感熱記録層）面）を上にして水平な台に固定し、同様に調湿した感熱記録材料を表面を下にして重ねる。この2枚重ねた記録材料上に1050gの金属重りを載せ、上側の感熱記録材料に、フォースゲージ（SHIPO製、DFG-1K）を接続し、 5 mm/sec の速度で移動させるときにかかる力を測定する。この測定値を重り質量で割った値を摩擦係数とし、0.4～0.5の場合を○とし、それ以外の場合を×として評価した。

【0184】（カーリングの評価）上記より得た感熱記録材料1～7を用い、以下のようにして評価した。評価結果を下記表1に示す。シート状の各感熱記録材料に対して、23℃、20%RHの環境条件下で、フジックスデジタルカラープリンタNC370D（富士写真フイルム（株）製）を用いて、A6サイズにグレーベタ状に印画し、印画直後、及び印画後1日経過した後のカール量（平面上に静置した時の、該平面からの各感熱記録材料の四隅の平均浮き上がり量〔mm〕）を測定し、カールの程度（カーリング）を示す指標とした。尚、測定値は、感熱記録層を有する側（表面側）にカールして浮き上がった量を「+」で表し、バックコート層を有する側（裏面側）にカールして浮き上がった量を「-」で表す。そして、カールの値が-25～+15の場合を○とし、それ以外の場合を×として評価した。

【0185】（総合評価）摩擦係数及びカーリングをもとに好結果が得られた場合を○とし、1つでも好結果が得られなかった場合を×として評価した。結果を表1に示す。

【0186】

【表1】

	摩擦係数	評価	カール	評価	総合評価
実施例1	0.44	○	-18/+16	○	○
実施例2	0.45	○	-20/+13	○	○
実施例3	0.42	○	-17/+15	○	○
実施例4	0.44	○	-18/+14	○	○
比較例1	0.29	×	-16/+13	○	×
比較例2	0.30	×	-26/+18	×	×
比較例3	0.46	○	-28/+13	×	×

【0187】表1より、実施例1～4の感熱記録材料は、摩擦係数及びカーリングがともに好結果が得られたのに対し、比較例1～3の感熱記録材料は、摩擦係数及びカーリングの評価を同時に満足する結果が得られなかった。

* 【0188】

【発明の効果】本発明によれば、環境変化や記録時の熱印加によるカーリングを防止するとともに、バックコート層の摩擦係数を所定の範囲内に調整することができる感熱記録材料を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H026 BB01 BB21 BB42 BB43 DD32
DD48 DD55 EE03 FF01 FF03
FF11